



優先権	第一国の国名	第一国の出願日	出願番号
主張	アメリカ合衆国	1973年12月6日	第122,599号
		19年 月 日第	号
		19年 月 日第	号

(¥2,000) 特許願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

特許庁長官 殿 昭和49年11月7日

1. 発明の名称
フィルタ・ガラスの分散した樹脂を含む光学フィルタ素子及びそのスペクトル補正法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 29

3. 発明者

居 所 アメリカ合衆国マサチューセッツ州レキシントン、ヒルクレスト アベニュー 66

氏 名 モニス、ジョセフ、マニング (ほか 名)

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国マサチューセッツ州ケンブリッジ、テクノロジー スクウェア 549

名 称 ポラロイド、コーポレーション

(代表者) ウィリアム、ドナルド、ロバーソン

国 籍 アメリカ合衆国

5. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビルディング 331

電 話 (211) 3651 (代表)

氏 名 (6669) 弁理士 浅 村 皓 (ほか3名)

明 細 書

1. 発明の名称

フィルタ・ガラスの分散した樹脂を含む光学フィルタ素子及びそのスペクトル補正法

2. 特許請求の範囲

(1) 通過する放射エネルギーを減衰させるのに十分な量の粒子状に分散したフィルタ・ガラスを含むプラスチック樹脂を有する光学フィルタ素子。

(2) フィルタ・ガラス粒子の直径が約1から約10ミクロンである特許請求の範囲第1項記載のフィルタ素子。

(3) 前記のプラスチック樹脂中のフィルタ・ガラス粒子の量が約30重量%から約60重量%である特許請求の範囲第1項記載のフィルタ素子。

(4) 前記のプラスチック樹脂と前記のフィルタ・ガラスとの屈折率がほとんど同じ特許請求の範囲第1項記載のフィルタ素子。

(5) 前記のプラスチック樹脂が約5890 - 5896 Åの波長で前記のフィルタ・ガラスの屈折率の±0.015以内の屈折率を有するエポキシ

⑪特開昭 50 - 91339

④3公開日 昭50.(1975) 7.22

②1特願昭 49 - 128536

②2出願日 昭49.(1974) 11 7

審査請求 未請求 (全11頁)

庁内整理番号

7172 23

7172 23

⑤2日本分類

104 Af

104 Ag

⑤1 Int. Cl²

G02B 5/20

G05d 25/00

樹脂である特許請求の範囲第1項記載のフィルタ素子。

(6) 前記のエポキシ樹脂が無水酸で硬化されたビスフェノール A エポキシである特許請求の範囲第4項記載のフィルタ素子。

(7) ホトセルが前記のホトセルに入射する放射エネルギーを減衰させるのに十分な量の粒子状に分散したフィルタ・ガラスを含むプラスチック樹脂中に埋込まれたホトセルとスペクトル補正フィルタとを有する装置。

(8) 前記のホトセルがシリコン・ホトダイオードで、前記のフィルタ・ガラスが赤外放射を吸収し可視放射を透過する特許請求の範囲第7項記載の装置。

(9) 前記のホトセルの前の光路上の前記のフィルタ・ガラスを含む樹脂の厚みが約2.5 mm以下である特許請求の範囲第7項記載の装置。

(10) 前記のプラスチック樹脂が約5890 - 5896 Åの波長で前記のフィルタ・ガラスの屈折率の±0.015以内の屈折率を有するエポキシ

樹脂である特許請求の範囲第7項記載の装置。

011 前記のプラスチック樹脂中の前記のフィルタ・ガラスの量が約30重量%から約60重量%で、前記のフィルタ・ガラス粒子が約1から約10ミクロンの直径を有する特許請求の範囲第7項記載の装置。

012 前記のプラスチック樹脂が更に色補正有機染料を含む特許請求の範囲第7項記載の装置。

013 前記のフィルタ・ガラスを含むプラスチック樹脂が保護被膜で被覆されている特許請求の範囲第7項記載の装置。

014 前記の保護被膜が前記のホトセルの前の光路に位置する窓を除いて光に対して不透明である特許請求の範囲第7項記載の装置。

015 前記のホトセルがワイヤ・グリッド上に置かれ、その一部が電気リード線として働くようにフィルタ・ガラスを含む樹脂塊から突出している特許請求の範囲第7項記載の装置。

016 ホトセルと、前記のホトセルと電氣的に接続された光測定回路装置と、及び前記のホトセルの

021 写真機用の、約30重量%から約60重量%均一に分散した約1から約10ミクロンの直径を有するフィルタ・ガラス粒子を含むエポキシ樹脂に埋込まれたシリコン・ホトダイオード、約5890-5896Åの波長で前記のフィルタ・ガラスの屈折率の±0.015以内の屈折率を有する前記のエポキシ樹脂、前記のホトダイオードのスペクトル反応を前記の写真機で露出される写真フィルムの感光性と一致させるように赤外放射を吸収し可視放射を透過する前記のフィルタ・ガラス、及び前記の埋込まれたホトダイオードと電氣的に接続された光測定回路装置で、前記の埋込まれたホトダイオードにより与えられる照明の調節された光電流に対応して前記の写真機の露出制御パラメータを自動制御するように組まれている前記の回路装置を有する自動露出制御装置。

022 ホトセルのスペクトル反応を補正する方法であつて、フィルタ・ガラスを小粒子に粉碎すること、前記のフィルタ・ガラス粒子をプラスチック樹脂に均一に分散してガラスが満たされた樹脂化

前の光路に置かれた光学フィルタ素子で、前記のホトセルに入射する放射エネルギーを減衰させるのに十分な量の粒子状に分散したフィルタ・ガラスを含むプラスチック樹脂を有する前記のフィルタ素子とを含む光度計装置。

017 前記のホトセルが前記のフィルタ素子に埋込まれている特許請求の範囲第16項記載の光度計装置。

018 前記の光測定回路装置が写真機の露出制御パラメータを自動制御するように組まれている特許請求の範囲第16項記載の光度計装置。

019 前記のフィルタ素子が前記のホトセルのスペクトル反応を写真フィルムの感光性と一致させるように前記の放射エネルギーを減衰させるようにされている特許請求の範囲第16項記載の光度計装置。

020 前記のホトセルがシリコン・ホトダイオードであり、前記のフィルタ・ガラスが赤外放射を吸収し、可視光を透過する特許請求の範囲第16項記載の光度計装置。

化合物を作ること、及び前記のホトセルに入射する放射線が前記のガラスが満たされた化合物によりフィルタ処理されるように、前記のホトセルを前記のガラスが満たされた化合物に埋込むことの各段階を有する方法。

023 前記のフィルタ・ガラス粒子の直径が約1から約10ミクロンである特許請求の範囲第22項記載の方法。

024 前記のプラスチック樹脂に約30重量%から約60重量%の量の前記のフィルタ・ガラス粒子が分散される特許請求の範囲第22項記載の方法。

025 前記のプラスチック樹脂と前記のフィルタ・ガラスとの屈折率がほとんど同じである特許請求の範囲第22項記載の方法。

026 前記のプラスチック樹脂が約5890-5896Åの波長で前記のフィルタ・ガラスの屈折率の±0.015以内の屈折率を有するエポキシ樹脂である特許請求の範囲第22項記載の方法。

027 前記のエポキシ樹脂が無水酸で硬化されたビスフェノールAエポキシである特許請求の範囲第

2.6 項記載の方法。

(2) 前記のホトセルの埋込まれる厚みが約 2.5 μ m 以下である特許請求の範囲第 2.2 項記載の方法。

(3) 前記のフィルタ・ガラス粒子をシラン化剤で処理する段階を更に含む特許請求の範囲第 2.2 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電磁放射のフィルタ装置とフィルタ処理とに関し、詳細にはガラスの満たされた高分子フィルタ素子を使用したスペクトル・フィルタ処理に関する。

光源により放射された種々の波長の放射エネルギーを均等に (= ニュートラルフィルタ) 或いはあるスペクトル領域においてのみ選択的に (カラー・フィルタ) 減衰させるためにフィルタ・ガラスを使用することは、光学の分野でよく知られたところである。例えば、光電セル即ち光電池、光伝導セル、ホトダイオード等 (以後、全体としてホトセルと呼ぶ) のスペクトル反応は人間の眼或いはカラー写真フィルムのスペクトル反応と極めて異なるの

で、可視光を測定する装置、例えば光度計、写真の露出計、濃度計、測色計、輻射計等においては通常ガラス製のスペクトル補正フィルタがホトセルと共に使用される。

従つてホトセルのスペクトル反応を補正するために、1つのガラス・フィルタ素子或いはその組み合わせをホトセルの前の光路に置くのが通例である。ここで使用され、特許請求の範囲で使用されている用語「補正する」或いは「補正」はあらかじめ決められた標準或いは基準、例えば眼或いは写真フィルムの感光性と一致するように、ホトセルに入射する放射エネルギーのスペクトル組成を変えることを意味する。ホトセルのスペクトル反応を補正するための従来のガラス・フィルタに関する詳細は例えば文献「J. Sci. Instrum.」Vol. 27, ページ 131~129 (1950 年) 及び Lange, B., "Photoelements," Reinhold Publishing Corp. ニューヨーク (1938 年) に見られる。

従来のガラス・フィルタは、所望の大きさと形とにカットされ、好ましくはその光学効率を最大

にするために空気とガラスとの境界面が研磨された単層或いは多層のガラスを含む別個の素子の形をとつた。ガラスは例えば高分子物質と比較して特に細工しやすい物質ではないので、ガラス・フィルタ素子を含む製造過程は、特に素子のカッティング、シェイピング、及び光学仕上げに關して極めて複雑である。これらの素子が非常に小さい場合には取扱い、取付け、位置決め等の諸点で更に問題が加わる。フィルタ・ガラスを板状或いはシート状で使用する従来の技術にとつてもう一つの重大な欠陥は、粉末状ガラスや高分子物質では可能である良質のメルトとの混合による低質メルトの救済ができないということである。本発明はガラス・フィルタの所望の光学フィルタ特性及び高分子物質の物理的融通性と便利さとを有するフィルタ素子を与えること、及びガラスのみで作られた従来の技術によるフィルタのもつ前述の欠陥を除去することに向けられている。

本発明に従い、フィルタ・ガラスが粒子状に分散したプラスチック樹脂を含む光学フィルタ素子

が、通過する放射エネルギーを減衰させる、即ち別個のガラス・フィルタにより得られるフィルタ機能に比すべき光学フィルタ機能を与えることがわかる。本発明のフィルタ素子の典型的な製造においては、まずガラス・フィルタ粒子が例えば直径が約 1 から 10 ミクロンの粒子に粉碎され、次にフィルタ・ガラスとほとんど同じ屈折率を有するプラスチック樹脂、例えばエポキシ樹脂中に所望の配合比に、好ましくは約 30 重量% から約 60 重量% の範囲で均一に分散されて、適当な大きさと形のフィルタ素子を作るのに適したガラスの満たされた樹脂状の混合物が作られる。

本発明の 1つの実施例では、主フィルタ素子がホトセルのスペクトル反応を補正するために使用される。ホトセルは、取扱い易く且つ光度計装置例えば写真機の自動露出制御部の回路に容易に取付けられるように、前述のフィルタ・ガラスの満たされた樹脂中に埋込まれて、ホトセルとフィルタとを一体に結合させることが好ましい。ホトセルと必要な補正フィルタとが一段階で同時に取付

けられると、幾つかの小さな要素の取扱いや、位相決めの必要がないので、ホトセルを使用したそのような光度計装置の製造が極めて容易になる。更に従来の技術によるフィルタ素子に付随した光学的問題、例えば境界面誤差、重ね合わせ誤差及びフィルタ表面を研磨する必要が有効に除去される。

従つて本発明の1つの目的は、フィルタ・ガラスが所望のスペクトル吸収特性を有し、従来の技術によるガラス・フィルタの物理的欠陥のない高分子フィルタ素子を得ることである。

本発明のもう1つの目的は、ホトセルのスペクトル反応が、フィルタ・ガラスが粒子状に分散したプラスチック樹脂を含むフィルタ素子により補正されるような光度計装置を得ることである。

更にホトセルを、前記のホトセルに入射する放射エネルギーを減衰させるのに充分なフィルタ・ガラスを粒子状に分散したプラスチック樹脂中に埋込み、スペクトルの補正されたホトセル装置を得ることも目的である。

きる限りその損失を防げてはならないことが理解される。従つて本発明の実施に当り、プラスチック樹脂とその中に分散するために選ばれたフィルタ・ガラスとはほとんど同じ屈折率をもつのが好ましい。屈折率は波長と共に変化するもので屈折率が一致すべき標準或いは基準の波長が決められるべきである。例えばソジウムの二重線 ($n_D^{25^\circ}$) に対応する波長、即ち約 $5890 - 5896 \text{ \AA}$ である。

更に、できたフィルタ素子を通る光路が前述のように妨げられないことを保持する上で考慮しなければならない重要なことは、フィルタ・ガラスの物理的な処理の仕方及びプラスチック樹脂中への分散の仕方であることが理解されるだろう。粉碎・分散過程でガラスと樹脂との境界面に異なる屈折率の媒体物が混入しないように、あらかじめ適当な注意が払われねばならない。当然そのような混入があるとそれによりガラスと樹脂との屈折率の一致がとわされるため、光のフィルタ素子通過は實質的に妨げられるであろう。例えば、ガラ

更に又、適当なフィルタ・ガラス粒子が分散されたプラスチック樹脂を含むフィルタ素子をホトセルの前の光路に置くことにより、ホトセルのスペクトル反応を補正する方法が得られることも目的である。

本発明の他の目的は、一部は明らかであり、一部は以下に述べることから明らかとなる。

本発明は現在放射エネルギーを減衰させるためにガラス・フィルタ素子を使用する広範な製造過程と製品とに適用できる。本発明のフィルタ素子は当業者のよく知っている通常の手続きを利用して容易に製造される。

全体的に、本発明の実施が成功するかは、フィルタ素子の製造で知られている原理の利用、即ち所望のフィルタ機能を与えるためにフィルタのガラス成分とプラスチック成分とが物理的、化学的に協調して働くことを保証できるかに大部分依存していることは明らかであろう。例えば放射エネルギーのフィルタ通過は、光散乱、内部放射等による實質的なエネルギー損失を最小にするために、で

ス粒子表面とその周囲の樹脂との間の空気の混じった空間は、樹脂に対して空気の屈折率が低いので光はガラス粒子からそらされてしまい、所望のフィルタ機能を得るのに必要な光のガラス粒子通過は起らないであろう。樹脂中の気泡も又、樹脂塊を構造的にひどく弱めてしまう。従つて装置を脱気して、例えば分散過程の間、液体樹脂、液体添加物、ガラスと樹脂との混合物等を真空中にさらして、混合物への空気の混入を避けるのが望ましい。粒子の周りに水のような液体が入り込んでも又フィルタ素子を通過する光を散乱してしまうので、フィルタ・ガラスは充分に水分のない状態で粉碎・分散されねばならない。

上記の点で好ましい手順はフィルタ素子の製造の間、通常シリケイン (Silicane) 或いはシラン化剤 (Silanizing agent) として知られている化合物で粒子を処理することを含む。これらの有機・硅素化合物は式 $R-Z-Si-R_3'$ で表わされる。ここに R はプラスチック樹脂と反応する官能基で例えばエポキシ基、ビニール基、或いはアミノ基、

R はより低級のアルキレン、R' はガラスと反応する有機基で例えばエーテル基である。ガラス粒子の表面で水酸基を、プラスチック樹脂と化学的に反応する有機基と置換するように反応させることにより、これらの化合物はガラス表面から水を除去するばかりでなく、プラスチック樹脂をガラスに結合させるように働き、その結果、一つの媒体から他の媒体へ光路が妨げられない。ガラスのシラン化剤での処理は、プロセスの種々の段階で行われる、例えばガラスが粉碎される間、ガラスが粉碎された後で樹脂中に分散される前になされるか、さもなければ、シラン化剤は実際に樹脂そのものの中に、或いは硬化剤のような添加溶液中に含ませられる。シラン化剤の量は様々であり、ガラス表面を1分子の厚みで覆うのに必要な量に対応するのが好ましい。その量は典型的にはガラスの重量を基準にして約0.2%から約0.5%であるが、より多量でもより少量でも可能である。

フィルタ・ガラスの粉碎は例えばボール・ミルのようなこの目的に適した通常の装置を使用でき

る。しかし注意しなければならないのは、すりこぎ装置を使用したそのような粉碎法では、ガラス粉末の中にすりこぎの破片が入り込み、できたフィルム要素子中で光散乱の汚染物として働くので、エア・ジェット・ミルのようなきれいな粉碎法が好ましい。ガラスは1.0ミクロン以上の粒子が少量存在してもよいが(5%以下が好ましい)、適当に分散され、光学的にうまく作動するためには例えば直径が約1から10ミクロンの微小粒子に粉碎されるのが好ましい。ガラス粒子は互いに付着し合いより大きな集団となり易いので、粒子の大きさの分離が、普通のふるい分け法も使用できるが例えば空気流分粒器で、なされるのが好ましい。

本発明に従つて樹脂を充分な量の、例えば重量にして約30%から約60%或いはそれ以上の量のガラス粒子で満たすと、もとの樹脂の物理的特性が大きく変化する。ガラス自体はプラスチック樹脂、例えばエポキシ樹脂に対する普通の充填物であり、所与の量のガラス充填物が特定の物理的

特性に対して与える効果の性質と大きさは高分子の分野の当業者にはよく知られており、ここで詳しく述べる必要はない。更に参考として、

・ Encyclopedia of Polymer Science and Technology ・ Vol. 5 , Interscience Publishers, New York を、特にその768ページから781ページを見られたい。前記のように本発明はフィルタ・ガラス粒子で満たされたプラスチック樹脂の光学的利用に向けられており、従つて前述のガラスを利用してプラスチック樹脂の物理的特性を変えろという従来の技術とは容易に区別される。

本発明の好ましい実施例において、写真機の自動露出制御装置内のホトセルのスペクトル反応がホトセルのスペクトル反応と露出される写真フィルムのスペクトル反応とを一致させるような所望のスペクトル感取特性をもつ故に選ばれたフィルタ・ガラスの粒子が均一に分散したプラスチック樹脂を含むフィルム要素子により、補正される。

自動露出装置は、写真機を効果的に作動させるための手順を改良・単純化させるための断えざる

努力の一部として写真工業により開発され、市場に出されている。この装置は基本的には被写界の明るさ、すなわち照明を測定し、露出されるフィルムの感光特性に照らしてこの測定値に重みをかけ、この重みのかけられた測定値に対応して露出秒時或いはアパーチャ(絞り)の大きさのような1つ以上の可変な露出制御パラメータを制御するという機能をもつ。被写界の明るさの測定は1つ以上の前述のホトセルを使用した光測定回路によりなされる。それらのホトセルは写真機のレンズ系の視界の光特性とほぼ一致した被写界の光特性に反応するように配置されている。

自動露出制御を組込んである写真機は、通常露出秒時自動制御するように組まれている光測定回路を使用しており、アパーチャの設定は固定されているか或いは各露出に先立ち手動で予め選ばれる。このような露光秒時、即ちシャッタ制御は典型的には感光回路の出力を基準レベル信号に対応して決められた時間間隔にわたって積分することによりなされる。例えば1つの一般的なタイミング

装置は、露光を開始・終了させるシャッタの羽根の開閉を操作するための感圧に感ずるトリガ回路を利用している。この回路はR-O回路網を含みその抵抗器要素がホトセルであり、ホトセルの抵抗はホトセルが露出される場の明るさの強度に機能的に關連づけられている。シャッタが開かれるのとほとんど同時にR-O回路網が起動され、この装置がこの回路網の電気容量と被写体の明るさの強度により確定されるホトセルの抵抗とに依存した時間、トリガ電圧を発生する。常圧に感ずるトリガ回路はR-O回路網によつて発生した電圧に反応し、この電圧が予め決められたトリガ電圧に達するとシャッタを閉じる羽根が起動されて露光を終了させることにより露出間隔が形成される。

前述したような自動露出制御装置は写真の分野でよく知られている。更に参考のためには、例えばエロランタの米国特許第3,641,889号、ブルガレラの米国特許第3,620,143号及び第3,641,891号に述べられている。

広範囲な種類のホトセルとガラス・フィルタと

されるカラー写真フィルムとの間の感光性の典型的な不一致を示している第1図より明らかなように、フィルムに対するシリコン・ホトダイオードのスペクトル反応を補正するために、スペクトルの近赤外領域、即ち約700nmから約1200nmの領域に吸収のピークをもち、約400nmから約700nmの可視領域で高い透過率をもつ補正フィルタをシリコン・ホトダイオードと共に使用しなければならない。この補正をするのに必要なスペクトル吸収特性をもつ特定の好ましいフィルタ・ガラスの透過率曲線も又第1図に示されている。最適な作動をするためには、選ばれた補正フィルタが充分に赤外放射を吸収して、ホトダイオードにより与えられる全光電流のはば5%以下が赤外放射によるものとなるようにするのが好ましい。

前述の感光性の不一致は、本発明に従えば、好ましいフィルタ・ガラスが粒子状に分散したプラスチック樹脂を含む光学フィルタ素子をシリコン・ホトダイオードの前の光路に置くことにより補正

の系が本発明の実施に適合することが当業者に理解されるだろう。しかし、便宜上、本発明の説明は好ましいシリコン・ホトダイオード及び関連したフィルタ装置とに限定されるが、本発明はその特定の実施例に限定されない。

好ましいシリコン・ホトダイオードは、入射光の強度変化に対する出力信号電流の直線性、広範囲の光量検出能力、及び優れた長期安定性のような望ましい特性を示すことにより特徴づけられ、最近、工業的及び商業的な光測定計装における基本的な検出器として極めて一般的になつてきた。例えば「Optical Spectra」, 7巻、10号、ページ33~36(1973年10月)を見られたい。

典型的なシリコン・ホトダイオードはおよそ350nmと1200nmとの間の波長の放射エネルギーに反応し、他方、典型的なカラー写真フィルムの感光性はスペクトルの可視領域、即ち約400nmから約700nmに限られている。補正されていないシリコン・ホトダイオードと写真機に使用

される。その結果補正されたホトセルダイオードの感光性曲線が第1図に示されており、今度写真フィルムの感光性と基本的に一致していることが容易にわかる。このように感光性を一致させることは、写真露出の誤差は撮影後写真現像所で処理されるフィルムではその補償が可能であるのに対し、即時処理の場合においてはその補償が容易にはできないので、拡散転写写真処理、即ちいわゆる「インスタント写真」を利用した写真機において本発明フィルタは極めて有益である。

シリコン・ホトダイオードと共に使用するのに好ましいフィルタ・ガラス物質は、スペクトルの赤外線域での高い吸収率と可視領域での高い透過率とを与える他に、ホトセルと写真フィルムとのスペクトル反応をより精密に一致させるために可視領域でも選択吸収をある程度もつのが好ましい。可視領域におけるこのスペクトル組成の補正は、平均的な屋光状態を再現するために写真露光において利用されている人工光源のよく知られた「色補正」にある程度似ており、それはフィルタ・ガ

ラス自体、或いはフィルタ・ガラスに加えてプラスチック樹脂に添加した有機染料の結果である。

写真技術において感光光源の色温度補正との関係で幾つかの有機染料が知られ使用されており、これらの染料は本発明のこの側面において役立つと考えられる。シリコン・ホトダイオードの赤外感光領域において十分な量の放射を吸収する能力をもつ有機染料はあるにはあるがほとんどなく、この領域ではフィルタ・ガラス物質が最も効果的であり、700 nm 以下の可視領域ではこれらの有機染料が主にその領域で吸収特性をもつので選ばれる。従つて、ホトセルの可視領域で所望の補正フィルタ機能を与えるために、樹脂にフィルタ・ガラスを粒子状に分散すると共にそのような「色補正」有機染料を分散或いは溶解することも本発明の範囲内にある。そのような色補正染料の実例として、種々の置換されたアミノ・アントラキノンのようなアントラキノン型染料及びフタロシアニン型染料に関して言及する。特に好ましい色補正染料は Giba-Geigy 社、から入手できるフタロ

シアニン染料イルガセツト・ブリリアント・ブルー 2 - GLN である。この染料の使用は、無水無硬化剤を使用したエポキシ樹脂系では、その中でこの染料が容易に溶けて硬化剤と同じ溶液にして加え得るので、便利である。使用される有機染料はもちろん特定のスペクトルの要求に応ずるものであるばかりでなく、使用される樹脂系と適合すると同時に光及び最近の成形過程に伴う熱に耐えるものでなければならない。本発明の実施に適する幾つかの染料は、それらがプラスチック樹脂と反応してしまうまでは前述のスペクトルの要求に合わないかもしれないということは考えられる。

更に、典型的なシリコン・ホトダイオードは青色光に対してカラー写真フィルムの感光性に匹敵する感光性を示さないかもしれないということに留意しなければならない。短波長の光量子はセルの表面付近で吸収され、光量子により作られたエレクトロン・ホール対は比較的深い P - n 接合に達する前に再結合する傾向をもつのでホール対は接合部で分離しておらず、従つてセルの出力電流

に寄与しない。従つて、例えばより浅い P - n 接合を使用することにより、使用されるシリコン・ホトダイオードの青色感光性を増すことが写真の目的からは望ましいと考えられる。

本発明のフィルタ素子は当業者に明らかな広範な方法でホトセルの前方光路に置かれる。すなわち、フィルタ素子はホトセルの表面付近或いは表面上に位置した1つの別個のフィルタ素子という形をとつてもよく、ホトセルの前にある他の要素の一部であつてもよく、またホトセルの表面を覆う被膜として加えてもよい等々である。現在好ましい実施例はホトセルが樹脂とガラスとのフィルタ素子中に埋込まれることであり、以下にこの実施例を詳しく説明する。

埋込むこと即ち物質塊中に、普通には樹脂中に一部或いは全体を包み込むことは、電気部品力学的な強度の増加、製造の規格化、小型化及び耐環境性のような望ましい結果を得るための有益な技術として電子技術者にはずつと知られているものであり、従つてこの技術に含まれる基本的原理

及び手順が本発明の実施に当り容易に利用できる。

例えば 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', Vol. 5, Interscience Publisher (John Wiley & Co.) ページ 747 ~ 800, 'Embedding' の項にある広範な記述が参考にできる。この過程に対して「カプセル化」という言葉もしくはその分野で用いられているが、全体的にここでは包込まれた全体の塊の極めて大きな部分が埋込み物質よりなるようにある均一な外形にホトセルを完全に包込むことを定義して「埋込み」或いは「埋込むこと」という言葉を使用している。しかし言葉の使い方はさておき、大気圧でかつ室温或いは室温より僅かに高い温度で液体から固体へ変えることのできる即ち硬化することのできる樹脂の利用が意味される。

埋込むことは製造技術で行うこともできるが、本発明の実施には移送成形すなわち射出成形を利用することが、主にこの方法は比較的経済的でありかつ生産性が高いという点で好ましい。射出成形過程は、乾燥している固体の成形化合物を成

形模中でその化合物の可塑点まで加熱して、可塑点に達した時に化合物が圧力を受けて容器から部品の所望の寸法と構造とに形どられたキャビティ（空間）へ流れる（移送される）過程である。本発明のこの実施例に従い埋込まれたホトセルを製造するためには、この過程は特に加熱された化合物がその容器からキャビティへ移送された時に成形化合物がホトダイオードを完全に囲むように、ワイヤ・グリッドの上に取付けられたシリコン・ホトダイオード「片」をキャビティの内部に位置させることにより達成される。ワイヤの一部は適当な光判定回路への電気リード線として働くように被覆されずに残される。そのようにして成形化合物中に埋込まれたホトダイオードは数秒間或いは数分間加熱された成形物中におかれた後、硬化処理が完了してから取出される。この要素を湿気のある環境から保護するために、この要素は続いて例えば絹目印刷法、浸漬法等により適当な保護被膜、例えば液状エポキシ樹脂被膜で被覆される。或いは、埋込みに使用される未添加プラスチック

適当な回路への電気接続は樹脂塊から突出しているリード導線6を通じて与えられる。入射光線は図示されているように窓を通過して、それがホトセルに当たる前にフィルタ・ガラス粒子によりそのスペクトルがフィルタ処理されて適当な光質を生ずる。すぐ前に示したように、ガラスを溶かした樹脂の厚み、寸法Aは典型的には約2.5mm以下である。

前述の埋込まれたホトセルを射出成形するために現在好ましい成形化合物は、約700nmから約1200nmの間の波長をもつ近赤外放射を充分に除去し、「色補正」のために約400nmVの可視領域で選択吸収を与えるスペクトル吸収特性の、ガラスから作られたフィルタ・ガラス粒子を有するエポキシ樹脂を含む。

広範なエポキシ樹脂が射出成形過程に対して適当に入手でき、本発明のこの過程で使用することもできるが、グリシジル・エーテル型が現在好ましく、より詳しくはハイソル（Hysol）会社からMC-18と指定して入手できるビスフエノー

樹脂で更に被覆することも所望の湿気保護を与える。ホトセルは1方向の光にのみ感じるのではないので、ホトセルが所望の入射放射線のみに関与されることを保証するために、この被膜はホトセルの直前の小窓を除いて光に対して不透明にするのが好ましい。

ホトセルを包むガラスと樹脂との媒体の厚み、即ちホトセルの埋込まれている厚みは、所望のフィルタ機能及び使用されるフィルタ・ガラスと樹脂との要素の種類と量とにより異なる。一般的に約2.5mm（100ミル）以下の厚みで十分であることがわかっており、約0.75から1.5mmの範囲にあるのが好ましい。

図2図は本発明に従い製造された典型的なホトセル装置の断面図を示す。ホトセル1が均一に分散されたフィルタ・ガラス粒子3を含むプラスチック樹脂2中に埋込まれて示されている。その全体の塊が、不必要な放射を最小にするために、ホトセルの上に位置する窓5を除いて、光に対して不透明にされている密封被膜4で被覆されている。

ルAエポキシが特に適することがわかっている。もちろんエポキシ樹脂と共に使用される硬化剤により、当業者がよく理解しているように、その最終結果の特性及びその取扱い特性が大きく決定される。本発明の実施に当り無水酸液が最も優れていることがわかっている。

上記のエポキシ樹脂は「B段階」即ち半硬化状態での処方の容易さという点で優れている。この段階では、エポキシ化合物は固体の酸媒している物質であり、適当な熱と圧力とで容易に流動化する。本発明に従い「B段階」のエポキシ成形化合物を作る典型的な方法は、充分に水分のない環境（例えば前述のように粉碎する間シリケインで処理することによりなされる）中で約1から10ミクロンの大きさの粒子に粉碎することから始められる。

次に、このフィルタ・ガラス粉末は、硬化剤、使用される色補正有機染料等のような他の添加物と混ぜられ、最後のエポキシとガラスとの成形化合物の全重量の約30%から約60%に等しい量

のフィルタ・ガラスを含む添加混合物が作られる。液状の或いは粉かされたエポキシ樹脂は続いてこの添加混合物と混ぜられて、硬化を始めさせるために加熱され、流し皿に流し込まれる。この粘性液体物質は次に反応の進度が例えば標準圧力での流動試験により測定され、反応が予め決められた点に達するまで、高められた温度で流し皿内で硬化される。所望の硬化点に達すると、この物質は室温にまで冷却され、射出成形に使用するために流し皿から出される。そして成形前に例えばそれを粒子化したり、他のB段階の樹脂と混ぜたり、特定の大きさと重量のものに固めてもよい。そのようなB段階の成形化合物は吸湿性でその流動性は下つており湿気を吸収すると硬化時間が増すので湿気のある環境に対する通常の保護を実施することが望ましい。

これまで種々のフィルタ・ガラスがホトセルの補正フィルタとして使用されており、これは選ばれたフィルタ・ガラスのスペクトル吸収特性に依存して単独で、或いは他のフィルタ物質との組み

合わせで、本発明の実施するのに適すると考えられる。フィルタ・ガラスのスペクトル透過率曲線は、その分野でよく知られているように、実施者により可成り異なり、其本のガラス自体の酸性、使用される色素の種類と量、着色成分の相対的割合、色素の酸化状態（溶液中の着色単イオン或いは複イオンにより着色がなされる時）、熱処理の条件（其本のガラスを何温度処理することにより着色がなされる時）等に依存する。前述のシリコン・ホトダイオードと共に使用するのに特に適するフィルタ・ガラスの実例として、西独のシヨット社からBQ-18と指定して入手できるガラス及び保谷ガラス工業、からCM-500と指定して入手できるガラスに関して言及する。又、コーニング・ガラス工業、から入手できるいくつかのフィルタ・ガラス、例えば指定番号3961、4602、4784及び9782で市場に出ているガラスに關しても言及する。

本発明を更に以下の実例により例示するが、これらの実例は単に本発明を例示するためだけのもの

のであり、本発明をそこに述べられた細部に限定して解釈してはならない。

実例1

ホトセルとフィルタとの対照系が、約87mm×70mmの大きさのシリコン・ホトダイオード（テキサス・インスツルメント、ダラス、テキサスで製造されたもの）のすぐ上にシヨット社のBQ-18ガラスのガラス・フィルタ片を置くことにより作られた。テストAでは前に詳しく述べたようにBQ-18フィルタ・ガラス粒子を30重量%含むハイソルNo. MC-18のエポキシ樹脂中に同じシリコン・ホトダイオードを埋込んで作られた。テストBではBQ-18フィルタ・ガラス粒子を60重量%含む前記のエポキシ中に同じシリコン・ホトダイオードを埋込んで作られた。

前記のテストA、Bにおいて照度50フット・キャンドルで、色温度2850Kの光源で照射することにより発生する光電流が測定され、その結果が下の第1表の「全光電流」の項にマイクロ・アンペア単位で表にされている。次に可視放射が

ホトセルに達する前にフィルタにより除去されるようにラッテン底870フィルタ（イーストマン・コダック社製）が光源とホトダイオード・フィルタ系との間に置かれた。そして赤外放射のみにより発生する光電流量が各系に対して測定され、第1表の「赤外光電流」の項に表にされている。厚み寸法は光が各系のホトセルに達するのに通過しなければならないフィルタ物質の厚みに対応している。

第 1 表

	厚み (mm)	全光 電流 (μ A)	赤外光 電流 (μ A)	全光電流に 対する赤 外光電流 の割合
規準 (BQ-18 ガラス・フィルタ)	0.53	2.00	0.05	2.5 %
A (30%のBQ-18 とエポキシ)	0.89	4.50	0.70	1.5 %
B (60%のBQ-18 とエポキシ)	1.02	1.58	0.02	1.3 %

上表の結果は、本発明の埋込まれたホトセルがフィルタ・ガラスのみを含む別個のフィルタ粒子により与えられる赤外部のフィルタ特能と比較し

第 2 表

	厚 み (mm)	全光電 流 (μ A)	赤外光 電流 (μ A)	全光電流に対 する赤外光電 流の割合
C (60%の底4784 とエポキシ)	1.02	4.80	1.10	23 %
D (60%の底4784 とエポキシ)	1.78-2.04	2.67	0.37	14 %

て、ホットセルに対して有効な補正フィルタ機能を与えることを示す。又、プラスチック樹脂中に含まれるフィルタ・ガラスの量を増すと、例えば30%から60%に増加すると、ホットセルに達する全放射エネルギーを十分に減衰させ、それに対応して生ずる光電流も減少することがわかる。しかし、その全光電流のうち赤外放射による割合、すなわちテストA、Bにおける赤外部フィルタ機能の効率の程度は基本的に不変である。

実施例Ⅱ

コーニング社の底4784フィルタ・ガラス粒子を60重量%含むハイソル社の底MOC-18樹脂中に実施例Ⅰに使用したのと同じシリコン・ホトダイオードを埋込んで作成したテストCおよびDに対して、全光電流と赤外光電流とが実施例Ⅰと同様にして測定された。テストDのホトダイオード正面にあるエポキシとガラスとの媒体の厚みはテストCのその厚みの約2倍である。その結果が下の第2表に要約されている。

第2表に示される結果は、全光電流及び赤外光電流を十分に減少させること、及び赤外放射のフィルタ機能を増加させること（全光電流のうち赤外放射による割合の減少で示される）が、フィルタ・ガラス粒子の含有量を変更することなく、単にホットセル正面にある樹脂とガラスとの間の媒体の厚みを増加することにより達成されることを示す。

実施例Ⅲ

コーニング社の底9782フィルタ・ガラス粒子を60%含むハイソル社の底MOC-18エポキシ樹脂中に、実施例Ⅰ及びⅡに使用したのと同じシ

リコン・ホトダイオードを埋込んで作られたテストEに対して、全光電流と赤外光電流とが実施例Ⅰと同様にして測定された。フィルタ機能の効率が樹脂中に分散するために選ばれた個々のフィルタ・ガラスにより大きく影響されることを示すために下の第3表にはテストEの結果と共に実施例ⅠのテストB及び実施例ⅡのテストCの結果が含まれている。これらのテストでは、すべて厚み寸法が同じであるばかりでなく樹脂のフィルタ・ガラス粒子の含有量も同じであり、使用されたフィルタ・ガラスのみが異なる。

第 3 表

	厚 み (mm)	全 光 電 流 (μ A)	赤外光 電流 (μ A)	全光電流に対 する赤外 光電流の割合
B (60%のBG-18 とエポキシ)	1.02	1.58	0.02	1.3 %
C (60%の底4784 とエポキシ)	1.02	4.80	1.10	23 %
E (60%の底9782 とエポキシ)	1.02	1.16	0.03	2.6 %

本発明の現在好ましい実施例を詳細に示し、説明してきたが、本発明を知れば当業者には種々の変更や修正が思いつくであろう。些許請求の範囲及びその精神に入るそのようなすべての変更や修正も含めるよう意図している。

4. 図面の簡単な説明

第1図はシリコン・ホトダイオードとカラー写真フィルムとの典型的な感光性曲線、好ましいフィルタ・ガラスの透過率曲線、及び本発明に従いシリコン・ホトダイオードがフィルタ・ガラス粒子を均一に分散したエポキシ樹脂に埋込まれた時の補正された感光性曲線を示す。第2図は本発明に従い製造された埋込まれたホットセルの断面図。

符号の説明

1…ホットセル、2…プラスチック樹脂、3…フィルタ・ガラス粒子、4…密封被膜、5…窓、6…リード導線

代理人 浅 村 皓

外 3 名

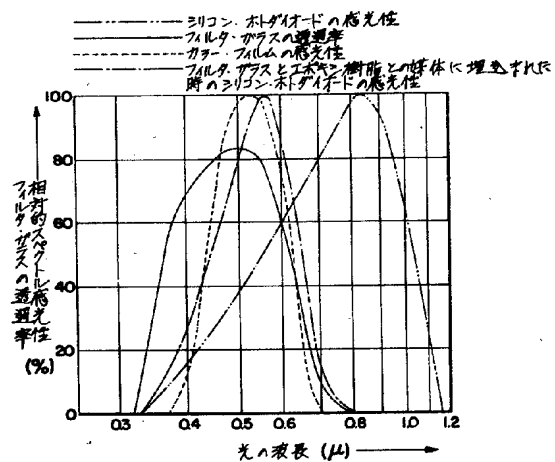


FIG. 1

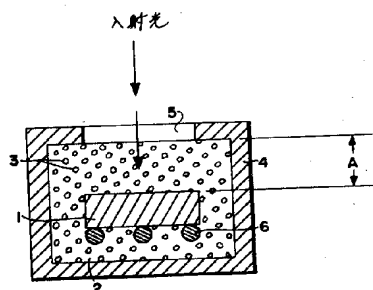


FIG. 2

6. 添付書類の目録

(1) 願書原本	1通	(4) 委任状及其の訳文	各1通
(2) 明細書	1通	(5) 優先権証明書及其の訳文	1通
(3) 図面	1通	(6)	1通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

(2) 出願人

(3) 代理人

居 所	〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビルディング331 電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名	(7204) 弁護士 浅 村 肇
居 所	同 所
氏 名	(7086) 弁護士 影 山 一 美
居 所	同 所
氏 名	(7046) 弁護士 村 田 司 朗